

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116984

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C11D 1/12
 C11D 10/02
 H01L 21/304
 //(C11D 10/02
 C11D 1:12
 C11D 1:66
 C11D 7:26)

(21)Application number : 09-288553

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 21.10.1997

(72)Inventor : KITAZAWA KOZO
 HORIO YASUNORI

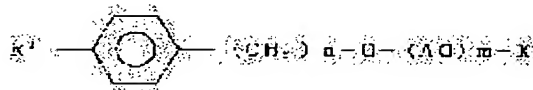
(54) DETERGENT COMPOSITION AND CLEANING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent compsn. which has a high capability of cleaning semiconductor substrates or semiconductor devices with solid particulates or greasy stains and soils deposited thereon and causes no significant foaming by incorporating a compd. having in its molecule two or more sulfonic acid groups.

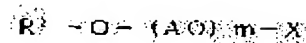
SOLUTION: This detergent compsn. for semiconductor substrates or semiconductor devices contains a compd.

(A) having in its molecule two or more sulfonic acid groups. Pref., the detergent compsn. further contains a compd. (B) represented by formula I (wherein R1 represents H, a 1-5C alkyl group, or a 2-5C alkenyl group; AO represents ethylene oxide and/or propylene oxide; X represents H, a 1-4C alkyl group, or a 1-4C acyl group; (n) is 0 to 2; and (m) is 1 to 8), at least one compd. (C) selected from compds. represented by



I

formula II (wherein R2 represents a 1-6C alkyl group, a 2-6C alkenyl group, or a 1-6C acyl group; and AO, X, and (m) are each as defined in formula I), and a nonionic surfactant (D). Cleaning with this compsn.



II

is carried out in a concn. of 0.001 to 20 wt.% in terms of the total content of the components A, B, C, and D.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 1 6 9 8 4

(43) 公開日 平成11年(1999)4月27日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 1 D 1/12

C 1 1 D 1/12

10/02

10/02

H 0 1 L 21/304 3 4 1

H 0 1 L 21/304 3 4 1 L

// (C 1 1 D 10/02

1:12

審査請求 未請求 請求項の数 9

O L

(全 1 7 頁)

最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-288553

(22) 出願日 平成9年(1997)10月21日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 北澤 宏造

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 堀尾 安則

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物及び洗浄方法

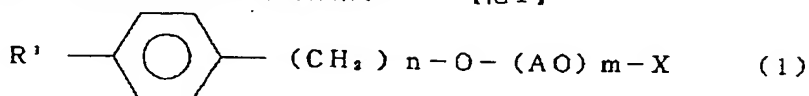
(57) 【要約】

【課題】 固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗浄剤組成物を提供すること、並びに、固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗浄方法を提供すること。

【解決手段】 分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物、並びに該洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法。

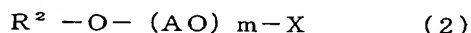
【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子*



(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数2～5のアルケニル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。 n は0～2の整数を示す。 m は1～8の整数を示す。)で示される化合物、及び

一般式(2)



(式中、 R^2 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基又は炭素原子数1～6のアシル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。 m は1～8の整数を示す。)で示される化合物から

【請求項3】 非イオン界面活性剤をさらに含有してなる請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

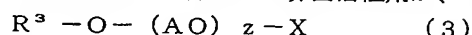
【請求項4】 非イオン界面活性剤が、炭素原子数7～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数1～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアミンにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数1～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数2～10の多価アルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数2～10のポリアミンにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数2～10の多価脂肪酸にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、アルキルフェノール(但し、アルキル基の炭素原子数は6以上である。)にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、スチレン化フェノールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、ベンジル化フェノールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、並びにナフトールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物から選ばれる1種以上の化合物である請求項3記載の洗浄剤組成物。

*用洗浄剤組成物。

【請求項2】 一般式(1)

【化1】

【請求項5】 非イオン界面活性剤が、一般式(3)



(式中、 R^3 は炭素原子数8～18のアルキル基、炭素原子数8～18のアルケニル基、炭素原子数8～18のアシル基又は炭素原子数14～18のアルキルフェノール基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。 z は3～35の整数を示す。)で示される化合物である請求項3記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】 塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、蟻酸及び酢酸から選ばれる一種以上をさらに含有してなり、pHが6以下である請求項1～5いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項7】 アンモニア、アミノアルコール、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン及び水酸化カリウムから選ばれる一種以上をさらに含有してなり、pHが8～14である請求項1～5いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項8】 請求項1～7いずれか記載の洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法。

【請求項9】 1) 分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物、

2) 一般式(1)で示される化合物、

3) 一般式(2)で示される化合物、及び

4) 非イオン界面活性剤、

の総含有量が0.001～20重量%で洗浄を行う請求項8記載の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンウエハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する際に使用される、有機あるいは無機の微細な異物及び油分の除去に有効な、発泡性の少ない洗浄剤組成物及びそれを用いる洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン半導体に代表される半導体素子は、その性能の、より高速化、高感度化、あるいは小型化等の市場ニーズに対応すべく高集積化し、その回路パターン最小寸法も1KDRAMの10ミクロンメートルから4メガDRAMの0.8ミクロンメートルへと微細化し、さらには1ギガDRAMの0.15ミクロンメートルへの微細化が予測されている。これら半導体素子

は、シリコンウエハ等の基板の平滑化、清浄化の後、レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト除去、イオンドーピングによる半導体形成等の工程を複数回くりかえし行うことによって製造される。

【0003】これら各工程において、半導体用の基板あるいは半導体素子表面は、以下に例示するような無機、有機の固形状微粒子あるいは油性よごれ等の、単独あるいは複合した各種の異物に曝される。例えばシリコンウエハ等の基板のラッピングあるいはポリシング等の平滑化工程で使用される砥粒、固着剤としてのワックスや樹脂、半導体素子製造工程のレジストのドライエッチング時に発生するレジスト分解物、ドライエッチング時に飛散する無機物及びレジスト除去時に再付着したり残留したレジスト等が挙げられる。さらには、これらの工程の間に、作業する人や装置あるいは大気中から、皮膚粉や皮脂あるいは機械から発生する摩耗粉、機械油ミスト等が処理液や素子表面に付着することがある。

【0004】さらには、近年半導体素子製造時、素子表面の平滑性確保のために、素子表面を微粒子を用いて研磨するCMP法が取り入れられている。この工程では繊維状のパフ由来の微粉や研磨粒子や素子由来の無機粉が、素子上に付着残留することがある。

【0005】この半導体素子製造工程で、以上に述べたような異物が基板や素子上に残留したまま作業すると、基板の格子欠損を生じたり、酸化膜の絶縁不良やエピタキシャル膜の異常突起や積層欠陥、あるいは配線の断線や、微粒子が配線間に入りショートやリークを起こす等のトラブルが発生し、品質不良や生産歩留まりの低下を引き起こす。このような傾向は、半導体素子の集積度が上がり、回路パターンが微細化すればするほど強く現れる。したがって、回路パターンの微細化に伴う製品の品質悪化や歩留まり低下を抑えるべく、前述した微細異物の新たな除去法の開発が強く望まれていた。

【0006】このような状況に対応すべく各種の異物除去方法が提案されている。その代表的な方法には1970年RCA社から提案された洗浄方法がある。その概略は、まずアンモニア水と過酸化水素の混合液でウエハを浸漬処理し、ついで塩酸と過酸化水素の混合液でウエハを浸漬処理するもので、これらの処理の前後で必要に応じてフッ酸水溶液処理や純水処理を加えるというものである。

【0007】その他、フッ酸と硝酸の混合水溶液、フッ酸と過酸化水素水溶液、硫酸と過酸化水素水溶液とで処理する方法等が提案され、その特性を利用しながら実施されている。これらの処理はウエハ表面を部分エッチングして、表面に残留する有機や無機の異物を剥離したり、付着している金属を酸により溶解したり、あるいは有機物等の付着物を過酸化水素の酸化分解力で分解したりして除去し、その表面を清浄化しようとするものである。

る。

【0008】しかし、これらの方法は、エッチング等の力によりウエハの表面から各種の微粒子を離脱させることはできるが、離脱した微粒子の再付着を防止する力が弱い場合必ずしも充分な除去性が得られない場合がある。そこで、複数の処理槽を用い、洗浄処理や後処理あるいはすすぎを行い、目標とする清浄度を得ようとする試みもあるが、必ずしも充分な洗浄性は得られていなかった。特に、油性汚れと微粒子との複合汚染物が付着した場合、その油膜によりエッチング能が妨げられるため、かかる複合汚染物の除去は極めて困難であった。

【0009】このような問題を解決すべく、種々の方法が提案されている。例えば特開平6-41770号公報には、洗浄液としての処理液に界面活性剤を添加して、処理液中の微粒子のゼータ電位を一定の値以下に維持する方法、特開平6-216098号公報にはEDTA等のキレート化剤を利用する洗浄方法、特開平7-62386号公報にはフルオロアルキルスルホン酸の三級アンモニウム塩を配合した洗浄剤組成物が開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの洗浄剤や洗浄方法を実施しても、微粒子除去、特に油性汚れが付着あるいは混在した場合の汚れの除去は充分ではなく、また界面活性剤の利用は、洗浄作業時や排水処理時に発泡し作業性を低下させるという新たな問題を発生させた。このため、半導体素子の製造に於ける洗浄のためのコストの増大、生産歩留まりの低下、生産性の低下の問題が依然として大きな問題となっていた。したがって、本発明の目的は、固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗浄剤組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗浄方法を提供することにある。

【0011】

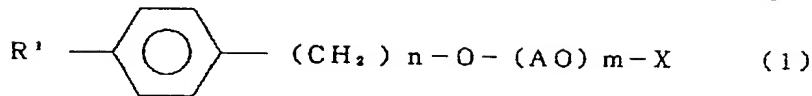
【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、固体状微粒子あるいは油性汚れの付着した固体状微粒子の除去性、洗浄性に優れかつ洗浄あるいは排水工程での泡立ちのすくない洗浄剤組成物及び洗浄方法を見出すべく検討の結果、極めて有効な洗浄剤組成物と洗浄方法を発明した。

【0012】即ち、本発明の要旨は、〔1〕 分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物、

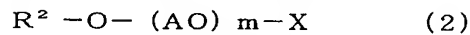
〔2〕 一般式(1)

【0013】

〔化2〕



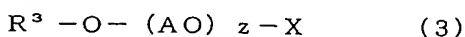
【0014】(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基を示す。AO はエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドを示す。X は水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基又は炭素原子数 1～4 のアシル基を示す。n は 0～2 の整数を示す。m は 1～8 の整数を示す。) で示される化合物、及び一般式 (2)



(式中、 R^2 は炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 2～6 のアルケニル基又は炭素原子数 1～6 のアシル基を示す。AO はエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドを示す。X は水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基又は炭素原子数 1～4 のアシル基を示す。m は 1～8 の整数を示す。) で示される化合物から選ばれる 1 種以上の化合物をさらに含有してなる前記

〔1〕記載の洗浄剤組成物、〔3〕 非イオン界面活性剤をさらに含有してなる前記〔1〕又は〔2〕記載の洗浄剤組成物、〔4〕 非イオン界面活性剤が、炭素原子数 7～22 の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルコールにエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、炭素原子数 1～22 の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアミンにエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、炭素原子数 1～22 の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸にエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、炭素原子数 2～10 の多価アルコールにエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、炭素原子数 2～10 のポリアミンにエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、炭素原子数 2～10 の多価脂肪酸にエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、アルキルフェノール (但し、アルキル基の炭素原子数は 6 以上である。) にエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、スチレン化フェノールにエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、ベンジル化フェノールにエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物、並びにナフトールにエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドが付加された化合物から選ばれる 1 種以上の化合物である前記〔3〕記載の洗浄剤組成物、

【0015】〔5〕 非イオン界面活性剤が、一般式 (3)



(式中、 R^3 は炭素原子数 8～18 のアルキル基、炭素

原子数 8～18 のアルケニル基、炭素原子数 8～18 のアシル基又は炭素原子数 14～18 のアルキルフェノール基を示す。AO はエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドを示す。X は水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基又は炭素原子数 1～4 のアシル基を示す。z は 3～35 の整数を示す。) で示される化合物である前記〔3〕記載の洗浄剤組成物、〔6〕 塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、蟻酸及び酢酸から選ばれる一種以上をさらに含有してなり、pH が 6 以下である前記〔1〕～〔5〕いずれか記載の洗浄剤組成物、〔7〕

アンモニア、アミノアルコール、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド、コリン及び水酸化カリウムから選ばれる一種以上をさらに含有してなり、pH が 8～14 である前記〔1〕～〔5〕いずれか記載の洗浄剤組成物、〔8〕 前記〔1〕～〔7〕いずれか記載の洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法、〔9〕 1) 分子中に 2 個以上のホスホン酸基を有する化合物、

2) 一般式 (1) で示される化合物、

3) 一般式 (2) で示される化合物、及び

4) 非イオン界面活性剤、

の総含有量が 0.001～20 重量% で洗浄を行う前記〔8〕記載の洗浄方法、に関するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄剤組成物及び洗浄方法は、シリコンウエハ、化学半導体のウエハ、液晶パネルにおけるガラスパネル等の半導体基板に対して、及びかかる基板上に形成される半導体素子に対して適用される。

【0017】1. 洗浄剤組成物

本発明の洗浄剤組成物は、半導体基板又は半導体素子の洗浄に使用されるものである。かかる洗浄剤組成物の具体例としては、分子中に 2 個以上のホスホン酸基を有する化合物を含有してなる組成物が挙げられる。

【0018】洗浄剤組成物に用いるホスホン酸基を含有する化合物として、分子中のホスホン酸基が 1 個の化合物を用いた場合、得られる洗浄剤組成物の示す微粒子の除去性、分散性、再付着防止力が劣る傾向が見られ、良好な洗浄性が得られない場合がある。したがって、本発明に用いることのできる、分子内にホスホン酸基を有する化合物における分子内のホスホン酸基の個数は 2 以上であり、2～7 が好ましく、2～5 がより好ましい。化合物の入手性の観点から、分子内のホスホン酸基の個数は 7 以下が好ましい。また、分子内にホスホン酸基を有する化合物の炭素原子数としては 1～13 が洗浄性、化合物の製造精製面から好ましく、2～10 が特に好まし

い。

【0019】分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物には、ホスホン酸だけでなくホスホン酸塩も含まれる。ホスホン酸としては、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、トリエチレントトラアミンヘキサメチレンホスホン酸等が挙げられる。また、ホスホン酸塩としては、ホスホン酸のアンモニウム塩、アミノアルコールの塩、コリンとの塩、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドとの塩、各種一〜四級の有機アミン塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

【0020】かかるホスホン酸基含有化合物は単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。

【0021】半導体素子等に与える影響等の観点から、ホスホン酸塩として用いる場合、アンモニウム塩やアミノアルコールの塩、コリンとの塩、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドとの塩が好ましい。

【0022】アミノアルコールを用いてホスホン酸塩を得る場合、用いるアミノアルコールとしては、例えば、アルキルアミンやポリアルキルポリアミンのアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。アミノアルコールの具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノール*

*アミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルプロパノールアミン、メチルジプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等が挙げられる。

【0023】分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物を含有してなる本発明の洗浄剤組成物は、特に微粒子の除去、再付着防止効果に優れたものであり、該化合物の洗浄剤組成物中の含有量は特に限定されるものではない。また洗浄に際して該洗浄剤組成物を適宜希釈して用いることができる。

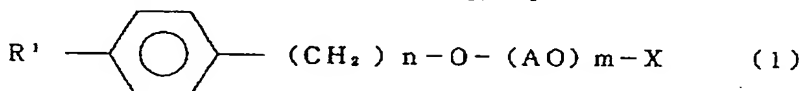
【0024】さらに本発明の洗浄剤組成物は、一般式

(1) で示される化合物及び／又は一般式(2)で示される化合物を含有しても良い。かかる化合物を含有する洗浄剤組成物は、半導体基板又は半導体素子に対する洗浄成分の浸透性、油性汚れに対する洗浄性がより良好なものであり、結果として微粒子の除去性が向上されたものである。また、かかる洗浄剤組成物は泡立ちも少ないため、洗浄作業時や排水処理時の発泡に伴うトラブルの低減化を図ることができるものであり、それにより生産性や作業性の向上に寄与するものである。

【0025】一般式(1)で示される化合物とは、

【0026】

【化3】



【0027】(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子数1〜5のアルキル基又は炭素原子数2〜5のアルケニル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1〜4のアルキル基又は炭素原子数1〜4のアシル基を示す。nは0〜2の整数を示す。mは1〜8の整数を示す。)で示される化合物である。

【0028】一般式(1)において、 R^1 は水素原子、炭素原子数1〜5のアルキル基又は炭素原子数2〜5のアルケニル基であり、水素原子、炭素原子数1〜3のアルキル基又は炭素原子数2〜3のアルケニル基のものが洗浄性の観点から好ましい。また、 R^1 がアルキル基又はアルケニル基の場合、その炭素原子数が6以上のときは一般式(1)で示される化合物が発泡しやすくなるため好ましくない。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドである。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドは単独で用いても良く、混合して用いても良い。混合して用いる場合、(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでも良く、ブロックで含んでも良い。

【0029】Xは水素原子、炭素原子数1〜4のアルキル基又は炭素原子数1〜4のアシル基であり、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xがアルキル基又はア

シル基の場合、炭素原子数は4以下の数が好ましい。Xは水素原子、炭素原子数1〜2のアルキル基又は炭素原子数1〜2のアシル基のものが洗浄性の観点からより好ましい。nは0〜2の整数である。mは1〜8の整数であり、油性汚れに対する洗浄性の観点からmは8以下の整数が好ましく、2〜6の整数がより好ましい。

【0030】一般式(1)で示される化合物としては、具体的には、フェノール、メチルフェノール、イソプロピルフェノール、イソブチルフェノール、エチルフェノール、ビニルフェノール、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等のフェノール類やアルコール類にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加されたアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドは単独で用いても良く、混合して用いても良い。混合して用いる場合、(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでも良く、ブロックで含んでも良い。さらに、かかるアルキレンオキシド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライドや酢酸等を反応させ、Xの部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(1)で示される化合物に含まれ

る。

【0031】一般式(2)で示される化合物とは、
 $R^2-O-(AO)_m-X$ (2)

(式中、 R^2 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基又は炭素原子数1～6のアシル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。mは1～8の整数を示す。)で示される化合物である。

【0032】一般式(2)において、 R^2 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、又は炭素原子数1～6のアシル基であり、発泡性を抑制する観点から R^2 の炭素原子数は6以下が好ましい。また、 R^2 は炭素原子数3～6のアルキル基又は炭素原子数3～6のアルケニル基が洗浄性の観点からより好ましい。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドである。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドは単独で用いても良く、混合して用いても良い。混合して用いる場合、(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでいても良く、ブロックで含んでいても良い。

【0033】Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基であり、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xがアルキル基又はアシル基の場合、炭素原子数は4以下の数が好ましい。Xは水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基又は炭素原子数1～2のアシル基のものが洗浄性の観点からより好ましい。mは1～8の整数であり、2～6の整数が好ましい。

【0034】一般式(2)で示される化合物としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、ビニルアルコール、1-プロペニルアルコール、1-ブテニルアルコール等のアルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加されたアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドは単独で用いても良く、混合して用いても良い。混合して用いる場合、(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでいても良く、ブロックで含んでいても良い。さらに、かかるアルキレンオキシド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライドや酢酸等を反応させ、Xの部分アルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(2)で示される化合物に含まれる。

【0035】一般式(1)で示される化合物及び一般式(2)で示される化合物は発泡性が少ないため、得られる洗浄剤組成物の使用時の発泡を抑えることができる。

そのため、本発明の洗浄剤組成物は作業性や排水処理性

が良好なものであり、好ましい。

【0036】分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物に、一般式(1)で示される化合物及び／又は一般式(2)で示される化合物とを併用する場合、それぞれの化合物の特徴が相乗的に現れ、より良好な洗浄性が発揮される。

【0037】ここで、一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物との比率は特に限定されないが、重量比で、[一般式(1)で示される化合物] / [一般式(2)で示される化合物] が8/2～2/8の範囲が好ましい。

【0038】さらに本発明の洗浄剤組成物は、非イオン界面活性剤を含有していても良い。かかる非イオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物は、半導体基板又は半導体素子に対する洗浄成分の浸透性、油性汚れに対する洗浄性がより良好なものであり、結果として微粒子の除去性、分散性等が向上されたものである。

【0039】かかる非イオン界面活性剤としては、例えば、下記の(a)群、(b)群、(c)群の各群に含まれる化合物、さらには一般式(3)で示される化合物が挙げられる。非イオン界面活性剤としては一種を単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。次に(a)群、(b)群、(c)群の具体例を示す。

【0040】(a)群：炭素原子数7～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数1～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアミンにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、並びに炭素原子数1～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物。

【0041】(b)群：炭素原子数2～10の多価アルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数2～10のポリアミンにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、並びに炭素原子数2～10の多価脂肪酸にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物。

【0042】(c)群：アルキルフェノール(但し、アルキル基の炭素原子数は6以上である。)にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、スチレン化フェノールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、ベンジル化フェノールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、並びにナフトールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物。

【0043】(a)群、(b)群及び(c)群に含まれ

る化合物において、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドは単独で用いても良く、混合して用いても良い。さらに、(a)群、(b)群及び(c)群に含まれる化合物に、例えば炭素原子数1~4のアルキレンクロライドや炭素原子数1~4の脂肪酸等を反応させ、その末端部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、ここでいう非イオン界面活性剤に含まれる。

【0044】一般式(3)で示される化合物を含有してなる本発明の洗浄剤組成物は油性汚れの除去性が優れたものであり、特に油性汚れの付着した微粒子の除去性が良好なものである。

【0045】一般式(3)で示される化合物とは、

$$R^3-O-(AO)_z-X \quad (3)$$

(式中、 R^3 は炭素原子数8~18のアルキル基、炭素原子数8~18のアルケニル基、炭素原子数8~18のアシル基又は炭素原子数14~18のアルキルフェノール基を示す。AOはエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又は炭素原子数1~4のアシル基を示す。zは3~35の整数を示す。)で示される化合物である。

【0046】一般式(3)において、 R^3 は炭素原子数8~18のアルキル基、炭素原子数8~18のアルケニル基、炭素原子数8~18のアシル基又は炭素原子数14~18のアルキルフェノール基であり、炭素原子数8~14のアルキル基、炭素原子数8~14のアルケニル基、炭素原子数8~14のアシル基又は炭素原子数14~16のアルキルフェノール基が洗浄性の観点から好ましい。AOはエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドである。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドは単独で用いても良く、混合して用いても良い。混合して用いる場合、(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでも良く、ブロックで含んでも良い。

【0047】Xは水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又は炭素原子数1~4のアシル基であり、水素原子、炭素原子数1~2のアルキル基又は炭素原子数1~2のアシル基が好ましい。zは3~35の整数であり、洗浄性の観点から6~25の整数がより好ましい。また、(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダム又はブロックで含有し、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの比がモル比で9/1~5/5の範囲のものは泡立ちが少なく好ましい。

【0048】一般式(3)で示される非イオン界面活性剤としては、具体的には、2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、インデシルアルコール、トリデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等のアルコール類、フェノール類等にエチレ

ンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを付加した化合物等が挙げられる。エチレンオキシド及びプロピレンオキシドは単独で用いても良く、混合して用いても良い。さらに、かかるアルキレンオキシド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライドや酢酸等を反応させ、Xの部分アルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(3)で示される非イオン界面活性剤に含まれる。

【0049】また、一般式(1)で示される化合物、一般式(2)で示される化合物、非イオン界面活性剤といった成分が洗浄剤組成物に含有されている場合、洗浄剤組成物中のかかる成分の総含有量は特に限定されるものではなく、被洗浄物を洗浄する際にかかる本発明の洗浄剤組成物を適宜希釈して用いることができる。

【0050】本発明の洗浄剤組成物は、その洗浄目的に対応して、洗浄剤組成物のpHが適宜調整されても良い。金属不純物をより効果的に除去する観点から、本発明の洗浄剤組成物は酸性のものが好ましい。具体的には、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、蟻酸及び酢酸から選ばれる一種以上をさらに含有し、そのpHが6以下の洗浄剤組成物が好ましい。この場合、洗浄剤組成物のpHは3以下がより好ましい。

【0051】また、微粒子をより効果的に除去する観点からは、本発明の洗浄剤組成物はアルカリ性のものが好ましい。具体的には、アンモニア、アミノアルコール、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン及び水酸化カリウムから選ばれる一種以上をさらに含有し、そのpHが8~14の範囲の洗浄剤組成物が好ましい。この場合、洗浄剤組成物のpHは10~13がより好ましい。

【0052】アミノアルコールとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルプロパノールアミン、メチルジプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等が挙げられる。かかるアミノアルコールは単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。

【0053】本発明の洗浄剤組成物は本発明の特性を損なわない範囲で、シリコン系の消泡剤やEDTAのようなキレート剤、アルコール類、グリコールエーテル類、防腐剤、酸化防止剤等を配合できる。

【0054】本発明の洗浄剤組成物は半導体素子や半導体基板の製造工程のいずれの工程で使用しても良い。例示すれば、シリコンウエハのラッピングやポリシング工程後の洗浄工程；半導体素子製造前の洗浄工程；半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、ドライアッシング後、レジスト剥離後、CMP処理前後、CVD処理前後等の

洗浄工程で使用する事ができる。

【0055】本発明の洗浄剤組成物は、上記の各成分を混合すること等により、容易に調製される。

【0056】2. 洗浄方法

本発明の洗浄方法は、本発明の洗浄剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を洗浄する方法である。本発明の洗浄剤組成物を用いて洗浄する際、1) 分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物、2) 一般式

(1) で示される化合物、3) 一般式 (2) で示される化合物、及び4) 非イオン界面活性剤の総含有量が、微粒子除去性、洗浄性等の観点から0.001~20重量%で洗浄を行うことが好ましく、0.01~20重量%で洗浄を行うことがより好ましく、0.05~10重量%で洗浄を行うことがさらに好ましく、0.1~5.0重量%で洗浄を行うことが特に好ましい。

【0057】本発明に用いることのできる洗浄手段としては特に限定されるものではなく、浸漬洗浄、揺動洗浄、スピナーのような回転を利用した洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレー洗浄及び超音波洗浄、ブラシ洗浄等の公知の手段を用いることができる。かかる洗浄手段は単独で実施しても良く、複数を組み合わせて実施しても良い。また、半導体基板又は半導体素子は一回の洗浄操作で一枚ずつ洗浄しても良く、複数枚数を洗浄しても良い。また、洗浄の際に用いる洗浄槽の数は一つでも複数でも良い。洗浄時の洗浄剤組成物の温度は特に限定されるものではないが、20~100℃の範囲が安全

性、操業性の点で好ましい。

【0058】本発明の洗浄方法は半導体素子や半導体基板の製造工程のいかなる工程においても実施することができる。例示すれば、シリコンウエハのラッピングやポリシング工程後の洗浄工程；半導体素子製造前の洗浄工程；半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、ドライアッシング後、レジスト剥離後、CMP処理前後、CVD処理前後等の洗浄工程において実施することができる。

【0059】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0060】実施例1

1. 汚染液の調製

2.リットルのビーカーに研磨粒子及びシリコンウエハの摩耗粒子を想定したシリカ粒子（粒径0.5~2 μ m）を、1500mLの超純水に1重量%となる量分散させ、汚染液（A）を調製した。次に汚染液（A）に機械油ミストを想定したラウリン酸ブチルエステルを1.0g加え、汚染液（B）を調製した。

【0061】2. 洗浄剤組成物・洗浄液の調製

表1、表2に示す組成（数値は重量%）の洗浄剤組成物を調製した。

【0062】

【表1】

表 1

化合物	一般式	洗 淨 剤 組 成 物									
		本 発 明 品									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	—	100	—	—	—	50	50	—	—	10	—
B	—	—	100	—	50	—	—	25	—	—	65
C	—	—	—	50	—	—	—	25	25	—	—
D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	(2)	—	—	50	—	—	—	—	25	—	—
2	(2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25
3	(2)	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
4	(1)	—	—	—	50	—	—	—	25	—	—
5	(1)	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
6	(1)	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
7	(1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	(3)	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
9	(3)	—	—	—	—	—	50	—	—	—	10
10	(3)	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
11	(3)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—
12	(3)	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	(3)	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—

【0063】

【表2】

表 2

化合物	一般式	洗 浄 剤 組 成 物						
		本 発 明 品					比較品	
		11	12	13	14	15	1	2
A	—	—	20	30	—	20	—	—
B	—	—	—	—	40	—	—	—
C	—	50	20	—	—	—	—	—
D	—	—	—	—	—	—	100	—
1	(2)	25	—	50	—	15	—	—
2	(2)	—	—	—	—	—	—	—
3	(2)	—	—	20	—	—	—	—
4	(1)	—	—	—	—	15	—	—
5	(1)	—	—	—	30	15	—	—
6	(1)	—	—	—	30	—	—	—
7	(1)	—	15	—	—	—	—	—
8	(3)	—	—	—	—	—	—	—
9	(3)	—	—	—	—	15	—	—
10	(3)	25	—	—	—	20	—	—
11	(3)	—	—	—	—	—	—	—
12	(3)	—	—	—	—	—	—	100
13	—	—	25	—	—	—	—	—
14	(3)	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	20	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—

【0064】次いで、洗浄剤組成物を希釈して洗浄液(1)、洗浄液(2)、及び洗浄液(3)を調製した。具体的には次の通りである。

【0065】(1)：洗浄剤組成物を純水で希釈後、アンモニア水又は塩酸でpHを7.5に調整して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量(重量%)は表3、表4、表5、表6、表7に示される通りである。ここで総含有量が0重量%の洗浄液は、洗浄剤組成物を用いず、純水とアンモニア水でpHを7.5に調整したものである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法①で洗浄液(1)として使用した。

【0066】(2)：pHを11にしたアンモニア水

に、洗浄剤組成物を添加して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量(重量%)は表3、表4、表5、表6、表7に示される通りである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法②で洗浄液(2)として使用した。

【0067】(3)：pHが2の塩酸水溶液に洗浄剤組成物を添加して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量(重量%)は表3、表4、表5、表6、表7に示される通りである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法③で洗浄液(3)として使用した。

【0068】

【表3】

表 3 テストピース1に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	本 発 明 品								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.1	61	63	75	75	78	81	83	87	83
	1.0	79	80	88	87	90	91	92	95	92
	5.0	83	84	92	91	92	93	94	96	95
	15.0	93	95	97	97	96	97	96	98	97
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.01	53	55	68	67	73	74	75	80	77
	2.0	82	83	90	90	91	93	94	96	95
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.05	56	58	78	76	81	83	85	90	88
	10.0	92	93	97	97	97	98	98	99	99

【0069】

* * 【表4】

表 4 テストピース1に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	本 発 明 品						比較品	
		10	11	12	13	14	15	1	2
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.1	85	86	87	77	75	83	15	5
	1.0	93	94	95	88	87	94	20	10
	5.0	95	96	97	91	92	95	27	20
	15.0	98	99	99	97	96	98	35	32
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0	n.d.	n.d.
	0.01	78	79	80	70	68	77	n.d.	n.d.
	2.0	96	95	97	92	93	95	n.d.	n.d.
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0	n.d.	n.d.
	0.05	91	88	90	80	78	86	n.d.	n.d.
	10.0	99	99	99	96	95	97	n.d.	n.d.

n.d. : 測定せず

【0070】

40 【表5】

表 5 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	相対 除去率 (%)	本 発 明 品						
			1	2	3	4	5	6	7
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	粒子	63	67	85	84	87	90	95
		油分	45	50	89	90	88	100	100
	0.1	粒子	51	53	70	71	75	77	83
洗浄方法②	0	粒子	0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
		油分	0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	2.0	粒子	71	73	89	89	90	91	97
		油分	71	75	90	91	93	92	100
	0.1	粒子	61	62	75	75	76	80	87
洗浄方法③	0	粒子	0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
		油分	0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	5.0	粒子	61	64	88	87	89	90	95
		油分	53	62	92	93	94	93	100
	0.1	粒子	53	55	67	68	68	70	78
洗浄方法④	0	発泡量 (mL)	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	発泡量 (mL)	0	0	0	0	2	24	18

n. d. : 測定せず

【0071】

【表6】

表 6 テストピース 2 に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	相対 除去率 (%)	本 発 明 品					
			8	9	10	11	12	13
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0
	1.0	粒子	97	95	94	95	94	87
		油分	100	100	100	100	100	88
	0.1	粒子	87	83	85	86	87	75
		油分						
洗浄方法②	0	粒子	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
		油分	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	2.0	粒子	99	97	98	99	98	91
		油分	100	100	100	100	100	94
	0.1	粒子	91	90	91	91	92	80
		油分						
洗浄方法③	0	粒子	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
		油分	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	5.0	粒子	98	97	98	99	99	92
		油分	100	100	100	100	100	96
	0.1	粒子	75	72	75	76	77	68
		油分						
洗浄方法④	0	発泡量 (mL)	0	0	0	0	0	0
	1.0	発泡量 (mL)	25	20	20	13	23	0

n. d. : 測定せず

【0072】

【表 7】

表 7 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	相対 除去率 (%)	本発明品		比較品	
			14	15	1	2
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	1.0	粒子	85	94	5	23
		油分	87	100	20	85
	0.1	粒子	73	83	n. d.	n. d.
		油分				
洗浄方法②	0	粒子	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
		油分	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	2.0	粒子	90	98	n. d.	n. d.
		油分	93	100	n. d.	n. d.
	0.1	粒子	78	90	n. d.	n. d.
		油分				
洗浄方法③	0	粒子	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
		油分	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	5.0	粒子	90	98	n. d.	n. d.
		油分	98	100	n. d.	n. d.
	0.1	粒子	69	73	n. d.	n. d.
		油分				
洗浄方法④	0	発泡量 (mL)	0	0	0	0
	1.0	発泡量 (mL)	4	22	2	25

n. d. : 測定せず

【0073】また、洗浄剤組成物の調製に使用した化合物を表8、表9に示す。

【0074】

【表8】

表 8

化合物	一般式	
A	—	1-ヒドロキシアチリデン-1, 1-ジホスホン酸のアンモニウム塩
B	—	ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)のアンモニウム塩
C	—	アミノトリ(メチレンホスホン酸)のモノエタノールアミン塩
D	—	エチルホスファイト・アンモニウム中和物
1	(2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{EO})_y\text{H}$
2	(2)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{EO})_y\text{COCH}_3$
3	(2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{PO})_z(\text{EO})_y\text{H}$
4	(1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{EO})_y\text{H}$
5	(1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_y\text{H}$
6	(1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{EO})_y\text{C}_6\text{H}_5$
7	(1)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_y\text{CH}_3$

注) EO: エチレンオキシド PO: プロピレンオキシド

【0075】

【表9】

化合物	一般式	
8	(3)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}(\text{EO})_8\text{H}$
9	(3)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{EO})_{13}\text{H}$
10	(3)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{PO})_4(\text{EO})_{15}\text{H}$
11	(3)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{O}(\text{EO})_{13}\text{H}$
12	(3)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{EO})_{10}\text{H}$
13	—	$\langle \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \rangle_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{EO})_{15}\text{H}$ $n=1, 5$
14	(3)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{O}(\text{EO})_{15}\text{C}_2\text{H}_5$
15	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N} \begin{cases} (\text{EO})_n\text{H} \\ (\text{EO})_m\text{H} \end{cases} \quad n+m=15$
16	—	$\text{HO}(\text{PO})_{15}(\text{EO})_{20}\text{H}$

注) EO:エチレンオキシド

PO:プロピレンオキシド

【0076】3. すすぎ液の調製

すすぎ液としては超純水を使用した。超純水1500mLの入ったビーカーを2つ用意した。

【0077】4. 洗浄性評価方法

(1) テストピース1に対する洗浄性

マグネチックスターラーで、シリカ粒子を均一分散させながら50℃に保った汚染液(A)中に、直径10cmのシリコンウエハを5分間浸漬し、ウエハを汚染した。

【0078】汚染されたウエハを、以下の洗浄方法①、洗浄方法②又は洗浄方法③のいずれかの方法で洗浄した。

【0079】洗浄方法①: 汚染されたウエハを、60℃に保った洗浄液(1)中に浸漬し、15秒間超音波(38KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0080】洗浄方法②: 汚染されたウエハを、60℃に保った洗浄液(2)中に浸漬し、15秒間超音波(38KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0081】洗浄方法③: 汚染されたウエハを、30℃に保った洗浄液(3)中に浸漬し、15秒間超音波(3

30 8KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0082】このようにして洗浄されたウエハを60℃に保ったすすぎ液中に浸漬し、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間すすいだ。ビーカーを替えてこの操作をもう1回行った。

【0083】テストピース1に対する洗浄性は、次のように評価した。

【0084】すすぎを終えたウエハの乾燥後、ウエハ表面に残留する粒子数を顕微鏡で観察して数え、次式から

40 相対粒子除去率(洗浄性)を求めた。

【0085】相対粒子除去率(%) = [(対照洗浄液使用時の粒子数 - 洗浄液使用時の粒子数) / (対照洗浄液使用時の粒子数)] × 100

結果を表3、表4に示す。

【0086】(2) テストピース2に対する洗浄性
テストピース1に対する洗浄性試験と同様の方法で、シリコンウエハを汚染液(B)で汚染し、汚染されたウエハの洗浄、洗浄されたウエハのすすぎを行った。

50 【0087】すすぎを終えたウエハの乾燥後、ウエハ表面に残留する粒子数を顕微鏡で観察して数え、次式から

相対粒子除去率（洗浄性）を求めた。

【0088】相対粒子除去率（％）＝〔（対照洗浄液使用時の粒子数－洗浄液使用時の粒子数）／（対照洗浄液使用時の粒子数）〕×100

【0089】また、すすぎを終えたウエハの乾燥後、ウエハ表面に残留する有機物を溶剤で抽出し、堀場OCMA油分分析計でその有機物量を測定し、次式から相対油分除去率（洗浄性）を求めた。

【0090】相対油分除去率（％）＝〔（対照洗浄液使用時の有機物量－洗浄液使用時の有機物量）／（対照洗浄液使用時の有機物量）〕×100

【0091】ここで「対照洗浄液」とは、洗浄方法①においては、純水とアンモニア水からなるpH7.5の液体であり、洗浄方法②においては、pHが11のアンモニア水であり、洗浄方法③においては、pHが2の塩酸水溶液である。

【0092】また、テストピース2の洗浄性試験において、洗浄液の起泡性についても次のようにして試験を行った。

【0093】50mLの目盛り付きシリンダーに、洗浄方法④で洗浄液として用いる洗浄剤組成物を20mL入れ、30℃に保温後、10回上下に振とうし、10秒間静置後の泡の体積を測定した。

【0094】結果を表5、表6、表7に示す。

【0095】本発明の洗浄剤組成物は、油性汚れ及び微粒子に対し優れた洗浄性を発揮するものであった。一方、分子中のホスホン酸基が1個の化合物を含有してな*

*る洗浄剤組成物は、洗浄性が低いものであった（比較品1）。さらに一般式（1）で示される化合物及び／又は一般式（2）で示される化合物を含有してなる洗浄剤組成物は、発泡性が非常に少なく、かつ油性汚れの洗浄性及び微粒子除去性の優れたものであった（本発明品3、本発明品4、本発明品5、本発明品13、本発明品14）。また、非イオン界面活性剤のみによる洗浄では微粒子除去性は不十分であったが（比較品2）、分子中にホスホン酸基を2個以上有する化合物と非イオン界面活性剤とを併用することにより、非常に良好な微粒子除去性が発揮された。特に油性汚れと微粒子汚れが混在している系（表5～表7の実施品6～実施品12、実施品15）ではその効果は顕著であった。

【0096】このことから、本発明の洗浄剤組成物の組成を適宜調整することにより、洗浄時における洗浄性と発泡性の兼ね合いに応じた洗浄剤組成物を得ることができる。

【0097】

【発明の効果】分子中に2個以上のホスホン酸基を有する化合物を含有してなる洗浄剤組成物は、洗浄性が良好で、発泡性が低いものである。また、かかる洗浄剤組成物を用いる洗浄方法により、半導体素子の製造工程において素子表面に付着した油性汚れ及び微粒子等の異物が効率良く除去され、製造された半導体素子の歩留まり及び品質等が向上する。また、洗浄剤組成物の発泡性が低いため、洗浄における操作性や排水処理性を損なわない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

C11D 1:66

7:26)

識別記号

F I